

ZXY測定による電流分布の可視化 — 黒鉛試料の電流測定 —

小暮亮雅、山崎賢治、新井浩、飯田栄治、藤井岳直

ユーザーベネフィット

- ◆ μm オーダーの凹凸の大きな試料表面の電流測定が可能です。
- ◆ 固体と液体成分の複合材料試料の電流像が取得可能です。
- ◆ 二次電池の電極材料への応用が期待できます。

■はじめに

従来の電流測定はコンタクトモードで動作しており、凹凸の大きな試料、高粘性やメニスカスが強く働く試料では、探針が走査方向と逆方向に大きな外力を受けるため測定が困難でした。本報ではこれら外力を受けにくいZXY測定（アプリケーションニュースS47）による電流分布の可視化について述べます。本測定は、カーボン粒子や添加材料による凹凸の大きな二次電池電極への応用が期待できます。

■SPM-8100FM

本測定は、高分解能 走査型プローブ顕微鏡 [SPM (AFM)] であるSPM-8100FMを用いました。

本装置の特長は下記3点です。

- ①周波数変調 (FM) 方式を採用
- ②ポリウムデータを取得するZXY測定
- ③ZXY測定に磁気力や電気力などの信号の同時取得

本報では、③において新たに電流を組み合わせたZXY-電流測定の確立と応用について述べます。

■ZXY測定について

図1にZXY測定の模式図を示します。ZXY測定はフォースカーブ測定がベースです。フォースカーブ測定は、探針と試料間の距離 (Z) を大きく変化させながら (アプローチとリリース) その際に探針が受ける力を測定します。本測定ではフォースカーブ測定と同時に探針-試料間に流れる電流を検出しています。この測定をX方向へ連続測定し、ZX測定面を作成します。次にこのZX測定面をY方向に連続して測定することでZ・X・Yの三次元情報をもつポリウムデータを形成します。そして、得られたポリウムデータから任意のXY平面やZX測定面を構築します。詳しくはアプリケーションニュースS47をご参照ください。

今回の測定条件を表1に示します。

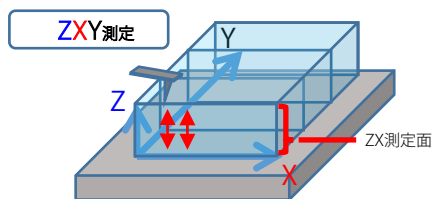


図1 ZXY測定模式図

表1 測定条件

装置	: 走査型プローブ顕微鏡 SPM-8100FM
スキャナ	: Au蒸着膜 中域スキャナ (XY: 30 μm Z: 5 μm) 黒鉛試料 深型スキャナ (XY: 55 μm Z: 13 μm)
観察モード	: コンタクトモード
電流ホルダ	: 微小電流ホルダ 測定範囲 $\pm 10\text{ nA}$
スキャンモード	: ZXY
画素数	: Au蒸着膜 Z: 2048 X: 256 Y: 64 黒鉛試料 Z: 1024 X: 256 Y: 256

■ガラス基板上的のAu蒸着膜

電池や電子デバイスに一般的に使用されているAu電極を模して、ガラス基板上にAu蒸着膜を作成しました。ガラスとAuの境界領域でZXY-電流測定を行い、ポリウムデータから構築した高さ像と電流像を図2に示します。高さ像(a)でガラスとAu蒸着膜の段差が認められ、電流像(b)ではAu蒸着膜上で従来法と同等の電流が検出されています。

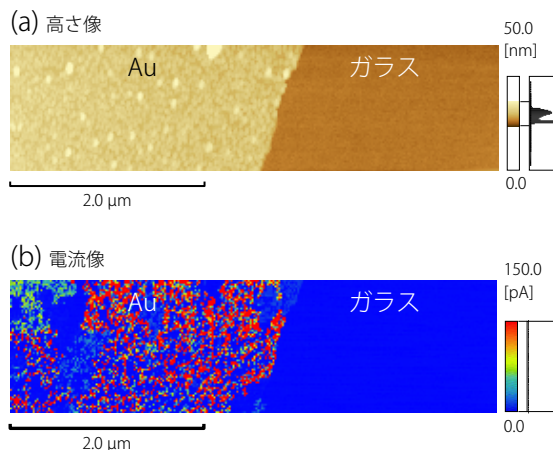


図2 ガラス基板上的のAu蒸着膜

■電池電極を模した黒鉛試料

電池電極を模した黒鉛試料破断面を作成しました。本試料は黒鉛と樹脂を加熱成型し、最後にオイルを浸透させた複合材料です。図3高さ像(a)で黒鉛の鱗片状構造が確認でき、電流像(b)では黒鉛の形状に沿って電流が検出できています。

高さ像では1.5 μm ほどの凹凸があるスパイク状の黒鉛が認められます。従来のコンタクトモードによる動作では凹凸がおおよそ1 μm を越えると、高さと電流の測定がともに困難でしたが、本測定では良好な測定を行うことができています。

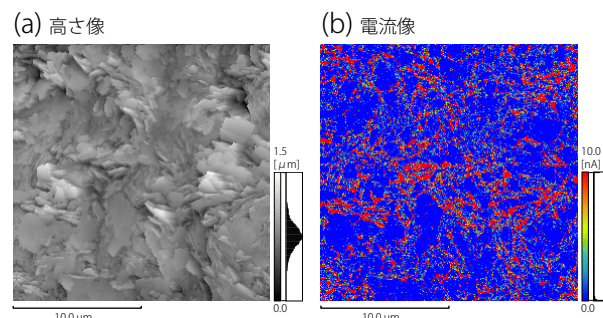


図3 電池電極を模した黒鉛試料

■ 黒鉛試料の画像構築

黒鉛試料を5 μmエリアでZXY測定し、図4(a)~(h)の画像を構築しました。

高さ像の黄色点線位置のZX像を(e)、電流像の黄色点線位置のZX像を(f)に示します。ZX像は試料を断面方向から見た画像で、図内上側が空間側、下側の白点線が試料側の黒鉛表面を表しています。図(e)の青点線位置の高さ像が(a)、白点線位置の高さ像が(b)に該当します。

ZX像(e)(f)の下向き黒矢印位置のフォースカーブを(g)に、電流-Zカーブを(h)に示します。

■ 考察

(1) 図4 高さ像、電流像、吸着力像について

- ・ 高さ像(a)、形状の凹んだ部位や黒鉛輪郭がぼけています
- ・ 高さ像(b)、黒鉛形状が明瞭
- ・ 電流像(c)、高さ像(a)(b)の矢印で示すような黒鉛の隙間、くぼみで電流が検出される
- ・ 吸着力像(d)、電流が検出される箇所は吸着力が大きい

(2) 図4 高さZX像について

- ・ 引力領域は形状の凹んだ箇所が存在する
- ・ 試料表面に液体成分が存在すると、その液体のメニスカス力によって探針が液体の中に引き込まれる(引力)ことが知られている
- ・ 試料構成成分にオイルが含まれる

(3) 図4 電流分布について

- ・ 電流ZX像(f)の電流分布は、高さZX像(e)の引力領域の分布と相関が認められる
- ・ フォースカーブ(g)と電流-Zカーブ(h)も引力と電流の検出位置に相関が確認できる
- ・ 電流像(c)の電流分布と吸着力像(d)の分布が一致している

以上から、引力発生と電流検出はオイル起因であると考えられます。改めて図4(a)~(d)の画像について考察すると、(a)は黒鉛表面のオイル被膜の形状を観察し、(b)はオイル被膜の下の黒鉛の形状を観察した結果であることがわかります。そして矢印で示す黒鉛の隙間やくぼみに、液体であるオイルが多く存在するため、電流値と吸着力が大きくなっていると考えられます。

なお黒鉛表面で電流が検出されていませんが、添加剤樹脂含浸によって導電性が低下し、相対的に抵抗の小さいオイル部に電流が流れたためと推測しています。

■ まとめ

今回確立したZXY-電流測定において、凹凸の大きな試料表面への応用と、固体だけでなく液体成分起因の高さ像と電流分布測定が可能であることを示しました。本測定の二次電池の電極材料への応用が期待されます。

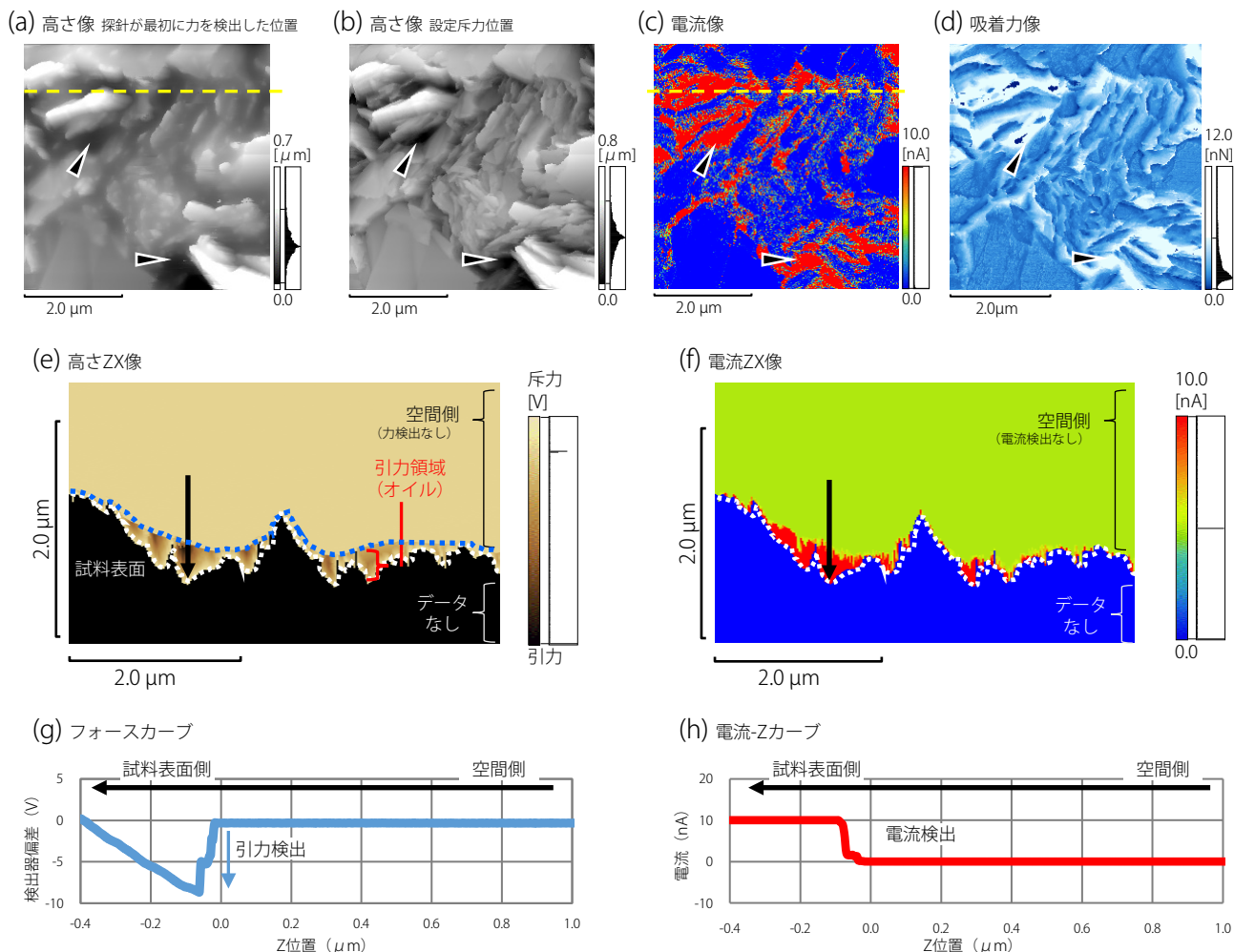


図4 黒鉛試料の画像構築